

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-361688

(43)Date of publication of application : 15.12.1992

(51)Int.Cl. D21H 17/00

D21H 17/05

(21)Application number : 03-132923

(71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 04.06.1991

(72)Inventor : KONDO JUNJI
INOUE MASAKI

(54) SIZING AGENT COMPOSITION FOR PAPERMAKING

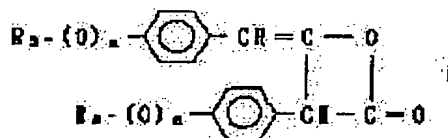
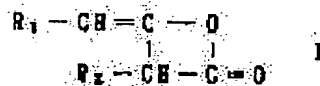
(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the title composition quick in the development of sizing effect, giving excellent sizing performance effect, thus useful for packaging paper etc., containing a water-dispersed product for each specific two kinds of ketene dimer.

CONSTITUTION: The objective composition containing a water-dispersed product for two kinds of ketene dimer:

(A) a ketene dimer of formula I (R1 and R2 are each 8-24C alkyl or alkenyl) and (B) the other ketene dimer of formula II (R3 and R4 are each 6-24C alkyl or alkenyl; n is 0 or 1). The weight ratio A/B = pref.

(99.98:0.02)-(80:20). It is preferable that the present composition be obtained by dissolving 2-10wt.% of a cationic protective colloid agent in water followed by temperature rise and then dispersing 15-30wt.% of a mixture of said two kinds of ketene dimers in the system.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-361688

(43) 公開日 平成4年(1992)12月15日

(51) Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

D 2 1 H 17/00

17/05

7199-3B

D 2 1 H 3/02

審査請求 未請求 請求項の数2(全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平3-132923

(22) 出願日 平成3年(1991)6月4日

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 近藤 純二

和歌山県和歌山市次郎丸134-13

(72) 発明者 井上 雅喜

和歌山県和歌山市和歌浦中1丁目4の38

(74) 代理人 弁理士 古谷 馨 (外3名)

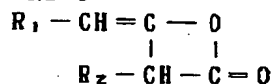
(54) 【発明の名称】 製紙用サイズ剤組成物

(57) 【要約】

【目的】 サイズ効果の発現が早く、且つ優れたサイズ性能効果を示すケテン二量体系製紙用サイズ剤組成物を提供する。

【構成】 一般式(1)

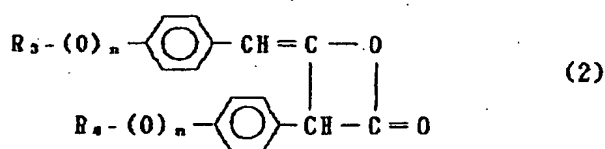
【化1】



* (式中、 R_1 および R_2 は炭素数 8~24 のアルキル基又はアルケニル基である。) で示されるケテン二量体(a) と、

一般式(2)

【化2】



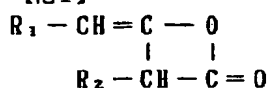
(式中、 R_3 および R_4 は炭素数 6~24 のアルキル基又はアルケニル基であり、 $n = 0 \sim 1$ である。) で示されるア

リールケテン二量体(b) の水分散体からなる製紙用サイズ剤組成物

【特許請求の範囲】

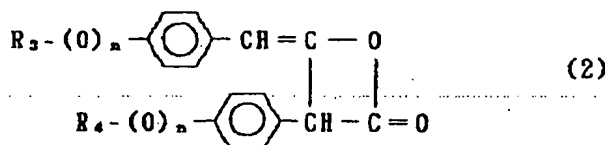
【請求項1】 一般式(1)

【化1】



* (式中、 R_1 および R_2 は炭素数 8~24 のアルキル基又はアルケニル基である。) で示されるケテン二量体(a) と、一般式(2)

【化2】



(式中、 R_3 および R_4 は炭素数 6~24 のアルキル基又はアルケニル基であり、 $n = 0 \sim 1$ である。) で示されるケテン二量体(b) の水分散物を含有してなることを特徴とする製紙用サイズ剤組成物。

【請求項2】 一般式(1) で示されるケテン二量体(a) と、一般式(2) で示されるケテン二量体(b) の重量比が (a)/(b) = 99.98 / 0.02 ~ 80 / 20 である請求項1記載の製紙用サイズ剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は製紙用サイズ剤組成物に関する。更に詳しくは、サイズ性能の立ち上がりが良く、優れたサイズ性能効果を示すケテン二量体系製紙用サイズ剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より紙及び板紙のサイジング方法としてロジンもしくは強化ロジン(マレイン化ロジン)と硫酸アルミニウムを併用する酸性サイジングが一般的に行われてきた。これに対して、近年、抄紙工程での白水のクロード化、填料として安価で白化度の高い炭酸カルシウムの利用及びこれを含む損紙の利用とコートブローク処理等の観点から中性サイジングが導入されてきている。

【0003】 この中性サイジングに用いられるサイズ剤としては、ケテン二量体系サイズ剤、置換環状ジカルボン酸無水物系サイズ剤等が知られているが、使用上の簡便性及び少量添加で強サイズ性が期待できることから、ケテン二量体系サイズ剤が広く用いられている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、ケテン二量体系サイズ剤には、サイズ効果の発現に時間がかかるという欠点がある。

【0005】 一般にケテン二量体系サイズ剤を使用した場合、抄造直後のサイズ性能が悪く、使用したサイズ剤の量に対して十分なサイズ性能を得るためには経時が必要であると言われている。この問題は一般にはサイズ効果の立ち上がりが悪いという表現で指摘されているが、この立ち上がりの悪さは次のような欠点につながる

は容易に想像される。即ち、筆記用紙や包装紙、ミルクカートンのような最終製品に高いサイズ効果を要する紙に対しては、乾燥後から使用までの時間や、必要とされるサイズ効果の違いによりサイズ剤の使用量を加減せねばならず、その品質管理を困難とする。また高いサイズ効果を得るために、数日を経過して出荷しなければならないが、この出荷までの保存は紙のコスト高になることは言うまでもない。一方、塗工紙の場合には塗工の工程における吸液量を制御するために内添サイズ剤が使用されている。現在、塗工は抄紙から連続的に行われることが多く、この場合には、湿紙が乾燥された直後(抄造直後)にサイズ効果が発現しないと全く役立たない。

【0006】 ケテン二量体系サイズ剤には、中性領域で使用できる、低添加量でサイズ効果が現われる、高サイズ紙が得られる等の優れた性能があるにもかかわらず、上記の理由によりその使用が制限されているのが現状である。

【0007】 そこで、本発明はサイズ性能の立ち上がりが良く、優れた性能効果を示すケテン二量体系製紙用サイズ剤組成物を提供することを目的としている。

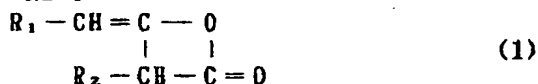
【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、炭素数が特定範囲にあるアルキル基、アルケニル基を有するケテン二量体と、特定のアリール基を有するケテン二量体とを2種類併用することにより、サイズ性能の立ち上がりが良く、優れたサイズ性能効果を持つサイズ剤組成物が得られることを見出し、本発明を完成させた。

【0009】 即ち、本発明は一般式(1)

【0010】

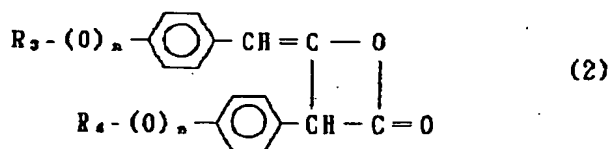
【化3】



【0011】 (式中、 R_1 および R_2 は炭素数 8~24 のアルキル基、アルケニル基である。) で示されるケテン二量体(a) と、一般式(2)

【0012】

【化4】



【0013】(式中、 R_3 および R_4 は炭素数6~24のアルキル基又はアルケニル基であり、 $n = 0 \sim 1$ である。)で示されるケテン二量体(b)の水分散物を含有してなることを特徴とする製紙用サイズ剤組成物を提供するものである。

【0014】本発明の作用についてはまだ明らかではないが、以下のように推定される。即ち、ケテン二量体系サイズ剤は通常、親水性の高い保護コロイド剤に包含された微小な粒子を水に分散した形態で用いられる。そして、このものをパルプスラリーに添加して抄紙することによって、サイジングが行われる。パルプスラリーは順次脱水、乾燥されて行くが、それに伴ってケテン二量体粒子の回りの保護コロイド剤層も脱水される。乾燥工程において、保護コロイド剤層の水がほとんど無くなると開裂が起こり、同時に中のケテン二量体も溶解してセルロース等の上を塗れ広がる。この状態で冷やされたのが乾燥直後の低いサイズ効果に当たる。その後、ケテン二量体表面にはその歪んだ構造に起因する鱗片状の結晶が成長し、空間を効率よく疎水化する。これが、結果的に高いサイズ効果を示す。この結晶成長の過程で、本発明の如き比較的自由度が少なく、リジッドな側鎖を持つ一般式(2)で表されるケテン二量体が結晶核となって、併用された一般式(1)で表されるケテン二量体の鱗片状結晶の成長を促進するため、サイズ性能の立ち上がりがよく、優れたサイズ性能効果を示すものと推察される。

【0015】次に本発明を詳細に説明する。

【0016】本発明を構成するケテン二量体は、上記一般式(1)で示された化合物であり、公知のケテン二量体をいずれでも使用できる。上記一般式(1)中、 R_1 及び R_2 は各種炭素数8~24、好ましくは12~22の同一又は異なるアルキル基又はアルケニル基を示す。これら炭化水素基としては、例えばオクチル、デシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、エイコシル基等のアルキル基、オクテニル、デセニル、ドデセニル、テトラデセニル、ヘキサデセニル、オクタデセニル、エイコセニル基等のアルケニル基が例示でき、これらのうちアルキル基が好ましい。更に、物理化学的定数としては該ケテン二量体の融点が20~80℃が好ましく、この R_1 、 R_2 が前記の範囲内であれば1種単独でも又2種以上混合しても使用できる。尚、ここで融点とは上昇融点を用い、毛管法で測定した値である。

【0017】本発明に係わる上記一般式(1)で示されるケテン二量体を得るには、例えば原料である脂肪酸混合

物を三塩化リンと反応させることにより得られる脂肪酸塩化物の脱塩酸反応を、3級アミン触媒の存在下で行う公知の方法を適用すれば良い。

【0018】本発明を構成するもう一つの成分である自由度が少なくリジッドな側鎖を持つケテン二量体は、前記一般式(2)で示される化合物であり、例えばアルキルベンゼンと2-クロロ-2-メチルチオ酢酸エステルとの反応物より、脱チオメチル化して生成したエステルを更に加水分解して得られるp-アルキルフェニル酢酸やp-ヒドロキシフェニル酢酸とアルキルハライドから得られるp-アルキルオキシフェニル酢酸を上記のような公知の方法によって二量体化することにより得られるケテン二量体をいずれも使用できる。一般式(2)中、 R_3 及び R_4 は各種炭素数6~24、好ましくは12~22の同一又は異なる炭化水素基を示す。炭化水素基としては、例えばヘキシル、オクチル、デシル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、エイコシル基等のアルキル基、ヘキセニル、オクテニル、デセニル、ドデセニル、テトラデセニル、ヘキサデセニル、オクタデセニル、エイコセニル基等のアルケニル基が例示でき、これらのうちアルキル基が好ましい。尚、一般式(2)で表されるケテン二量体1種単独でも又は2種以上混合しても使用できる。

【0019】本発明においては、一般式(1)で示されるケテン二量体(a)と一般式(2)で示される特定の側鎖を持つケテン二量体(b)との配合割合も重要である。即ち、その重量比率は(a)/(b) = 99.98/0.02~80/20、好ましくは99.5/0.5~90/10の範囲内にあるのが良い。その重量比率が99.98/0.02より大きくなると、結晶核として作用するには量が少なすぎるため、十分なサイズ性能の立ち上がりの促進効果が得られない。また、80/20より小さくなると、経済的に不利である。本発明の製紙用サイズ剤組成物には、ケテン二量体を安定に分散させるために保護コロイド剤を使用するのが好ましい。保護コロイド剤としては、カチオン澱粉、カチオン性ビニルモノマーの共重合物もしくは重合物、ポリアルキレンポリアミドのエピハロヒドリン変性物(特開昭48-48702号公報)、ポリエチレンイミン、カチオン性ポリウレタン樹脂(特開昭55-132799号公報)等の化合物を挙げることができる。尚、これらのカチオン性保護コロイド剤は単独で単一系として用いてもよいし、又、二種類以上の混合系として用いることも可能である。

【0020】保護コロイド剤の製造法の一例を挙げると、カチオン澱粉の場合、原料澱粉として、コーン澱

5

粉、馬鈴薯澱粉、タピオカ澱粉、小麦澱粉及びそれらの澱粉を含有する種子粉末又は根茎粉末等を使用し、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物等のアルカリ物質存在下で、2-ジエチルアミノエチルクロライド、3-ジエチルアミノ-1,2-エポキシプロパン、3-ジブチルアミノ-1,2-エポキシプロパン、2-クロロエチルトリメチルアンモニウムクロライド、グリシジルトリメチルアンモニウムクロライド等のカチオン化試薬と澱粉とを反応させることにより得られる。又、澱粉の低分子化はカチオン性の基を導入する反応の前後のどちらでも構わない。

【0021】非天然物系のカチオン性ビニルモノマーの共重合物の場合、溶媒として、エタノール、イソプロパノール、ターシャリーブタノール、メチルエチルケトン、トルエン、水等を用い、数種類のビニルモノマーを溶解させ、またラジカル重合開始剤として、溶媒に可溶なものを選択して反応させれば良い。例えば、水又は含水有機溶媒を用いた場合は過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩、4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)塩等が使用できる。また、有機溶媒あるいは含水有機溶媒を用いた場合は、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4'-ジメチルバレロニトリル)等が使用できる。

【0022】又、重合温度は、ラジカル開始剤の分解温度(通常50~100℃である)に設定されるが、硫酸第一鉄-過酸化水素、過硫酸カリウム-亜硫酸ナトリウム等のレドックス系開始剤を使用する場合は、より低温にしても良い。

【0023】本発明のケテン二量体系サイズ剤組成物を得るには、まず上記のカチオン性の保護コロイド剤を1~30重量%、好ましくは2~10重量%水中に溶解し昇温する。昇温されたカチオン性保護コロイド剤の水溶液中に、予め融点以上で加温融解して十分に混合したケテン二量体と特定の側鎖を持つケテン二量体との混合物を5~35重量%、好ましくは15~30重量%混合分散する。この分散時の温度は100℃以下、好ましくは80℃以下であることが望ましい。あまり高温であると、ケテン二量体は水と反応してサイズ効果を有しない反応生成物を与える可能性がある。又本発明に係るケテン二量体系サイズ剤のサイズ性能の立ち上がり向上と優れたサイズ性能効果を損なわない範囲内であれば、他の分散剤あるいは乳

6

化剤を添加することは何ら差し支えない。

【0024】既に述べた様に、本発明に係わるケテン二量体とアリールケテン二量体は水に分散された形態で用いられるが、水中に分散されたサイズ剤粒子の粒径は5ミクロン以下、好ましくは1ミクロン以下であることが望ましい。粒径が5ミクロンより大きい場合には分散液の安定性が損なわれたり、サイズ効果が劣ったりする恐れがある。サイズ剤粒子の分散にはホモキサー、超音波乳化機、高圧吐出型ホモジナイザー等が使用できる。

【0025】本発明のサイズ剤組成物を歩留り良く使用するためには、定着剤の使用が有効であり、またその定着剤としてはカチオン性ポリマーが好ましい。定着剤として使用されるカチオン性ポリマーの好ましい例としては、カチオン化澱粉、カチオン化セルロース、ポリアミド-エビハロヒドリン系ポリマー、ポリエチレンイミン、ポリビニルピリジン及びその四級化物、ポリジメチルアミノエチルメタクリレート及びその四級化物、ポリジエチルアミノエチルメタクリレート及びその四級化物、またこれらカチオン性モノマーとアクリルアミドとの共重合物等を挙げることができる。

【0026】本発明の実施にあたって、本発明のサイズ剤組成物はパルプ重量に対する固型分として0.01~2重量%、好ましくは0.05%~1重量%添加すれば良い。これらのサイズ剤の添加量の規準は目的とする紙に要求されるサイズ度に応じて加減しなければいけないことはいうまでもない。

【0027】

【実施例】以下に実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに制限されるものではない。

【0028】実施例1~10及び比較例1~5

＜サイズ剤分散液の調整＞表1に示すようなアルキル基の炭素数分布を有する原料脂肪酸を用いて製造された各種のケテン二量体と表2に示す特定の側鎖を持つケテン二量体とを70~80℃で融解混合し、表3に示す各種分散剤を含む温水(70~80℃)を加え、高圧吐出型ホモジナイザーで圧力200kg/cm²にて乳化し、更に冷却してサイズ剤組成物を得た。得られたサイズ剤組成の組成及び使用分散剤を表4に示す。

【0029】

【表1】

種 類	脂肪酸アルキル基の炭素数分布 (重量%)							
	C ₁₀	C ₁₂	C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈	C ₂₀	C ₂₂	C ₂₄
本 発 明 品	A				3	10	85	2
	B			6	93	1		
	C		5	30	65			
	D		3	70	23			
	E	8	85	7				

【0030】

10*【0031】

【表2】

【表3】

番号	ケ テ ン ニ 量 体
1	オクチルフェニルケテン二量体
2	デシルフェニルケテン二量体
3	p-ドデシルオキシフェニルケテン二量体
4	p-オクタデシルオキシフェニルケテン二量体

*

分散剤	組 成 (モル%)
a	ポリエチレンイミン (分子量 600) (P0) _a (E0) _{15¹³}
b	タピオカ澱粉のグリシジルトリメチルアンモニウムクロライド反応物 (N=0.21%)
c	2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロピルジメチルステアリルアンモニウムクロライド/2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸/アクリルアミド (5/40/55)
d	β-メタクリロイルオキシエチルジメチルステアリルアンモニウムクロライド/β-メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド/アクリルアミド/N-ビニル-2-ピロリドン (7/33/30/30)
e	2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロピルジメチルステアリルアンモニウムクロライド/β-メタクリロイルオキシエチルジメチルエチルアンモニウムエトサルフェート/ステレン (3/60/37)

【0032】1) P0:プロピレンオキシド、E0:エチレンオキシド、数字は付加モル数を意味する。

【0033】

【表4】

9

10

サイズ剤 組成物No.		ケテン 二量体 (1)	ケテン 二量体 (2)	(1)/(2) 重 量 比	分散剤 (3)	[(1)+(2)]/(3) 重 量 比	サイズ剤 固 形 分 (wt%)
実 施 例	1	A	1	99.5/0.5	a	85/15	20
	2	B	2	99.5/0.5	b	85/15	20
	3	C	3	97/3	c	85/15	20
	4	D	4	97/3	d	90/10	17
	5	E	3	90/10	e	90/10	17
	6	A	4	90/10	a	90/10	17
	7	B	1	85/15	b	80/20	23
	8	C	2	85/15	c	80/20	23
	9	B	1	75/25	b	80/20	23
	10	B	1	99.9/0.1	b	80/20	23
比 較 例	1	A	—	100/0	a	85/15	20
	2	B	—	100/0	b	85/15	20
	3	C	—	100/0	c	85/15	20
	4	D	—	100/0	d	90/10	17
	5	E	—	100/0	e	90/10	17

【0034】＜抄紙条件＞本試験に用いた成紙は次に示す条件下で製造した。

パ ル プ：LBKP（カナディアンスタンダードフリーネス400ml）

填 料：軽質炭酸カルシウム（タマパール121、奥多摩工業製）、紙中炭酸カルシウムが12%になるように調節して添加

定 着 剤：カチオン化澱粉（CATOF、王子ナショナル製）、パルプ重量に対する固形分 0.5%

サイズ剤：表4記載のケテン二量体系サイズ剤、パルプ重量に対する固形分0.1%

歩留向上剤：カチオン性ポリアクリルアミド系高分子（パーコール47、協和産業製）、パルプ重量に対する固形分0.02%

定着時pH：8.0

添加順序：パルプ→填料→定着剤→サイズ剤→歩留向上剤

抄 造：タッピー角型手抄き機

ブ レ ス：3.5kgw/cm² × 2分間

乾 燥：回転式ドライヤー、90℃/40秒間

秤 量：70g/m²

＜サイズ度試験＞サイズ度試験は次に示す方法にて行った。

サイズ度試験：

ステキヒト法（JIS P-8122）による。すなわち、試験紙の四方を上方に折り曲げて舟型にし、2%NH₄SCN水溶液上に浮かべる。浮かべると同時に上方より1%FeCl₃水溶液を一滴試験紙上に落とし、両水溶液が紙に浸透して

接しチオシアン酸鉄の赤い斑点が3つ出現するまでの時間（秒）を測定した。抄造直後のサイズ度は、サイズ効果の立ち上がりの良否を示し、数値の高い物程良である。上記の条件にて抄造した紙のサイズ度を抄造直後、1日調湿（20℃×60%）後に測定した結果を表5に示す。

【0035】

【表5】

40

50

(7)

特開平4-361688

11

12

	サイズ剤 組成物No.	サイズ度 (秒)	
		抄造直後	1日後
実 施 例	1	23.5	26.0
	2	23.9	27.1
	3	23.6	25.9
	4	24.9	28.0
	5	24.8	28.2
	6	21.5	25.1
	7	25.1	28.3
	8	24.9	27.9
	9	20.3	27.8
	10	19.8	27.9
比 較 例	1	12.1	25.1
	2	13.2	28.0
	3	15.0	26.9
	4	14.5	28.2
	5	13.0	27.7

10

20